

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2001年11月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2001-361025  
[ ST.10/C ]: [ JP2001-361025 ]

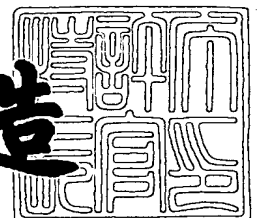
出 願 人  
Applicant(s): ホーヤ株式会社

RECEIVED  
MAR 27 2002  
TC 2600 MAIL ROOM

2002年 1月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3113920

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P01HYE026  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 1/08  
H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内  
【氏名】 塩田 勇樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内  
【氏名】 野澤 順

【特許出願人】

【識別番号】 000113263  
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号  
【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社  
【代表者】 鈴木 洋

【代理人】

【識別番号】 100103676  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 藤村 康夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-395982  
【出願日】 平成12年12月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 056018  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1

特2001-361025

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9500007

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハーフトーン型位相シフトマスク及びマスクブランク

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、140nmから200nmの露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、各々原子百分率において珪素を35～45%、酸素を1～60%、窒素を5～60%含み、かつそれらの含量が前記位相シフター膜を構成する組成全体の少なくとも90%以上を占めることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 2】 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、F<sub>2</sub>エキシマレーザの波長である157nm付近の露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、

各々原子百分率において珪素を35～40%、酸素を25～60%、窒素を5～35%含み、かつそれらの含量が前記位相シフター膜を構成する組成全体の少なくとも90%以上を占めることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項3】 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、ArFエキシマレーザの波長である193nm付近の露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、各々原子百分率において珪素を38～45%、酸素を1～40%、窒素を30～60%含み、かつそれらの含量が前記位相シフター膜を構成する組成全体の少なくとも90%以上を占めることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項4】 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、140nmから200nmの露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、かつ、前記位相シフター部の露光光に対する複素屈折率実部  $n$  が 1.7 以上で、かつ複素屈折率虚部  $k$  が 0.450 以下であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

ここで上記  $n$ 、 $k$  は、当該マスクのエネルギー透過率  $T$ 、エネルギー反射率  $R$ 、当該マスクの位相シフター部の膜厚  $d$ 、及び当該マスク基板の屈折率  $n_0$  との間に以下の関係が成り立つ。

【数 1】

$$R = r\bar{r} \quad r = \frac{\rho_1 + \rho_2 e^{-2\delta}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2\delta}} \quad \rho_1 = \frac{(n-ik)-1}{(n-ik)+1} \quad \rho_2 = \frac{(n-ik)-n_0}{(n-ik)+n_0} \quad \delta = \frac{2\pi nd}{\lambda}$$

$$T = t\bar{t} \cdot \frac{1}{n_0} \quad t = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{-i\delta}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2i\delta}} \quad \tau_1 = \frac{2}{1+(n-ik)} \quad \tau_2 = \frac{2n_0}{n_0+(n-ik)}$$

ただし、 $\bar{r}$ 、 $\bar{t}$  はそれぞれ  $r$ 、 $t$  の共役複素数をあらわす。

【請求項 5】 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフター膜が、珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜、及び、前記膜と透明基板との間に形成されたエッチングストッパー膜とからなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 6】 前記エッチングストッパー膜は、透過率を調整する機能を有していることを特徴とする請求項 5 記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 7】 前記エッチングストッパー膜は、前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜のエッチングと異なるエッチング媒質でエッチング可能な材料であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 8】 前記エッチングストッパー膜は、前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜のエッチングと同じエッチング媒質でエッチング可能な材料であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 9】 前記位相シフトマスクが、140 nm から 200 nm の露光光波長範囲で使用されるものであることを特徴とする請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 10】 前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜は各々原子百分率において珪素を 30 ～ 45 %、酸素を 1 ～ 60 %、窒素を 5 ～ 60 % 含み、かつそれらの含量が前記膜を構成する組成全体の少なくとも 90 % 以上を占めることを特徴とする請求項 5 ～ 9 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【請求項 11】 請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを製造する方法であって、

前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜を、不活性ガス、酸素ガス及び窒素ガスをスパッタリングガスとして用いた反応性スパッタリング法を用い、前記スパッタリングガス中の酸素の割合を 0.2 ～ 30 % とすることによって形成したことを特徴とする製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける位相シフター膜を、所定のパターンが得られるように選択的に除去するパターニング処理を施すことにより得られた、光透過部と位相シフター部とからなるマスクパターンを有することを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

【請求項 13】 請求項 12 に記載のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、位相シフターによる光の干渉作用を利用して転写パターンの解像度を向上できるようにした位相シフトマスク及びその素材としての位相シフトマスクブランク並びにそれらの製造方法等に関し、特にハーフトーン型の位相シフトマスク及びブランク並びにそれらの製造方法等に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

DRAMは、現在256Mbitの量産体制が確立されており、今後Mbit級からGbit級への更なる高集積化がなされようとしている。それに伴い集積回路の設計ルールもますます微細化しており、線幅（ハーフピッチ）0.10 $\mu$ m以下の微細パターンが要求されるのも時間の問題となってきた。

パターンの微細化に対応するための手段の一つとして、これまでに、露光光源の短波長化によるパターンの高解像度化が進められてきた。その結果、現在の光リソグラフィ法における露光光源はKrFエキシマレーザ（248nm）、ArFエキシマレーザ（193nm）が主に使用されている。

しかし、露光波長の短波長化は解像度を改善する反面、同時に焦点深度が減少するため、レンズをはじめとする光学系の設計への負担増大や、プロセスの安定性の低下といった悪影響を与える。

## 【0003】

そのような問題に対処するため、位相シフト法が用いられるようになった。位相シフト法では、微細パターンを転写するためのマスクとして位相シフトマスクが使用される。

位相シフトマスクは、例えば、マスク上のパターン部分を形成する位相シフター部と、位相シフター部の存在しない非パターン部からなり、両者を透過してくる光の位相を180°ずらすことで、パターン境界部分において光の相互干渉を起こさせることにより、転写像のコントラストを向上させる。位相シフター部を通る光の位相シフト量 $\phi$ （rad）は位相シフター部の複素屈折率実部 $n$ と膜厚



d に依存し、下記数式 (1) の関係が成り立つことが知られている。

$$\phi = 2 \pi d (n - 1) / \lambda \quad \dots (1)$$

ここで  $\lambda$  は露光光の波長である。したがって、位相を  $180^\circ$  ずらすためには、膜厚 d を

$$d = \lambda / \{ 2 (n - 1) \} \quad \dots (2)$$

とすればよい。この位相シフトマスクにより、必要な解像度を得るための焦点深度の増大が達成され、露光波長を変えずに解像度の改善とプロセスの適用性を同時に向上させることが可能となる。

#### 【 0 0 0 4 】

位相シフトマスクはマスクパターンを形成する位相シフター部の光透過特性により完全透過型（レベンソン型）位相シフトマスクと、ハーフトーン型位相シフトマスクに実用的には大別することができる。前者は、位相シフター部の光透過率が、非パターン部（光透過部）と同等であり、露光波長に対してほぼ透明なマスクであって、一般的にラインアンドスペースの転写に有効であるといわれている。一方、後者のハーフトーン型では、位相シフター部（光半透過部）の光透過率が非パターン部（光透過部）の数%から数十%程度であって、コンタクトホールや孤立パターンの作成に有効であるといわれている。

#### 【 0 0 0 5 】

ハーフトーン型位相シフトマスクのうちには、構造が簡単で製造が容易な単層型のハーフトーン型位相シフトマスクがある。このような単層型のハーフトーン型位相シフトマスクとしては、例えば特開平 7 - 1 9 9 4 4 7 号公報記載の  $\text{SiO}_x$  系や  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  系、特開平 8 - 2 1 1 5 9 1 号公報記載の  $\text{SiN}_x$  系等がある。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

今後光リソグラフィ法によって、更なる高集積化を図るためには、位相シフト法を用いてもなお、露光波長の更なる短波長化が必要であり、すでに、KrF エキシマレーザ、ArF エキシマレーザに続く次世代の露光光源として、 $\text{F}_2$  エキシマレーザ (157 nm) が検討され始めている。しかし、露光光源の短波長化

は、先に述べたような光学系への負担を生じさせるだけでなく、フォトリソの  
開発・製作自体にも困難を生じさせており、その結果、 $F_2$ エキシマレーザに対  
応するハーフトーン型位相シフトマスクの開発はほとんど着手されていないのが  
現状である。その原因となる問題点を以下に述べる。

## 【0007】

まず、多くの固体材料において、波長が短波長になるに従い光吸収の度合いは  
大きくなるため、 $KrF$ エキシマレーザ、 $ArF$ エキシマレーザ用に用いてきた  
光透過膜材料や光半透過膜材料では所定の位相角を有するための膜厚とした場合  
透過率がほとんどゼロに近い値となってしまう。また、露光光の吸収の度合いが  
高いということは、それだけ位相シフター部を形成する膜が、露光光によるダメ  
ージを受けやすいということでもある。ここでいうダメージとは、露光光を吸収  
することによって位相シフター部を形成する膜内に生じる欠陥や結合の開裂等によ  
る、膜の光学特性（透過率、屈折率など）の変化、膜厚変化、膜質劣化等を意味す  
る。

## 【0008】

その他、加工精度に影響を与える位相シフター膜のエッチング選択性や、製造  
プロセスの洗浄工程で使う酸やアルカリに対する耐性等は、位相シフター部を作  
製する膜材料として一般的に考えなければならない問題である。

## 【0009】

本発明は上記背景の下になされたものであり、 $F_2$ エキシマレーザの波長であ  
る157nmを含む、140nm～200nmの露光波長領域で使用可能なハ  
ーフトーン型位相シフトマスク及びその素材となるハーフトーン型位相シフトマ  
スクブランクの提供を目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意研究開発を行った結果、 $SiN_x$   
は、 $Si-N$ 結合が膜のマトリックスを緻密にするため、露光光に対する照射耐  
性や洗浄液等に対する耐薬品性が高く、また、 $SiO_x$ は、短波長側においても  
比較的高い透過率を有することができるという事実に基づき、両材料系の利点を

生かした  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  に注目し、さらに  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  において、組成を制御すれば、短波長の露光光に使用するのに適した位相シフター膜が得られることを見出し、本発明に至った。この位相シフター膜は、従来得られている  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  系膜とは基本的に組成範囲が異なる膜であり、しかも従来得られている  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  系膜とは膜質（例えば  $k$  などの物性）の異なる膜である。このような組成範囲と膜質との組合せによって、 $\text{F}_2$  エキシマレーザの波長である  $157\text{nm}$  付近で  $3\sim 40\%$  の透過率及び  $1.7$  以上の屈折率（位相を所定の角度シフトさせる膜厚に関係する）を有し、しかも露光光照射耐性、耐薬品性が良好である位相シフター膜を実現できる。

さらに、位相シフター膜を  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜とエッチングストッパー膜との2層構造とすることにより、露光光照射耐性、耐薬品性に加え、パターンの加工性が良好な位相シフター膜を実現できる。

#### 【0011】

本発明は以下の構成を有する。

（構成1） 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、 $140\text{nm}$  から  $200\text{nm}$  の露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、各々原子百分率において珪素を  $35\sim 45\%$ 、酸素を  $1\sim 60\%$ 、窒素を  $5\sim 60\%$  含み、かつそれらの含量が前記位相シフター膜を構成する組成全体の少なくとも  $90\%$  以上を占めることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【0012】

(構成2) 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、 $F_2$ エキシマレーザの波長である157nm付近の露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、各々原子百分率において珪素を35～40%、酸素を25～60%、窒素を5～35%含み、かつそれらの含量が前記位相シフター膜を構成する組成全体の少なくとも90%以上を占めることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【0013】

(構成3) 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、ArFエキシマレーザの波長である193nm付近の露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、各々原子百分率において珪素を38～45%、酸素を1～40%、窒素を30～

60%含み、かつそれらの合量が前記位相シフター膜を構成する組成全体の少なくとも90%以上を占めることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

【0014】

(構成4) 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフトマスクが、140nmから200nmの露光光波長範囲で使用されるものであり、

前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、かつ、前記位相シフター部の露光光に対する複素屈折率実部  $n$  が1.7以上で、かつ複素屈折率虚部  $k$  が0.450以下であることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

ここで上記  $n$ 、 $k$  は、当該マスクのエネルギー透過率  $T$ 、エネルギー反射率  $R$ 、当該マスクの位相シフター部の膜厚  $d$ 、及び当該マスク基板の屈折率  $n_0$  との間に以下の関係が成り立つ。

【数2】

$$R = r\bar{r} \quad r = \frac{\rho_1 + \rho_2 e^{-2\delta}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2\delta}} \quad \rho_1 = \frac{(n - ik) - 1}{(n - ik) + 1} \quad \rho_2 = \frac{(n - ik) - n_0}{(n - ik) + n_0} \quad \delta = \frac{2\pi nd}{\lambda}$$

$$T = t\bar{t} \cdot \frac{1}{n_0} \quad t = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{-i\delta}}{1 + \rho_1 \rho_2 e^{-2\delta}} \quad \tau_1 = \frac{2}{1 + (n - ik)} \quad \tau_2 = \frac{2n_0}{n_0 + (n - ik)}$$

ただし、 $\bar{r}$ 、 $\bar{t}$  はそれぞれ  $r$ 、 $t$  の共役複素数をあらわす。

## 【 0 0 1 5 】

(構成 5) 透明基板上に、露光光を透過させる光透過部と、露光光の一部を透過させると同時に透過した光の位相を所定量シフトさせる位相シフター部を有し、前記光透過部と位相シフター部の境界部近傍にて各々を透過した光が互いに打ち消し合うように光学特性を設計することで、被露光体表面に転写される露光パターン境界部のコントラストを良好に保持、改善できるようにしたハーフトーン型位相シフトマスクを製造するために用いるハーフトーン型位相シフトマスクブランクであり、透明基板上に前記位相シフター部を形成するための位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおいて、

前記位相シフター膜が、珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜、及び、前記膜と透明基板との間に形成されたエッチングストッパー膜とからなることを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【 0 0 1 6 】

(構成 6) 前記エッチングストッパー膜は、透過率を調整する機能を有していることを特徴とする構成 5 記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【 0 0 1 7 】

(構成 7) 前記エッチングストッパー膜は、前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜のエッチングと異なるエッチング媒質でエッチング可能な材料であることを特徴とする構成 5 又は 6 記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【 0 0 1 8 】

(構成 8) 前記エッチングストッパー膜は、前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜のエッチングと同じエッチング媒質でエッチング可能な材料であることを特徴とする構成 5 又は 6 記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【 0 0 1 9 】

(構成 9) 前記位相シフトマスクが、140nmから200nmの露光光波長範囲で使用されるものであることを特徴とする構成 5～8 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【 0 0 2 0 】

(構成 1 0) 前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜は各々原子百分率において珪素を 3 0 ~ 4 5 %、酸素を 1 ~ 6 0 %、窒素を 5 ~ 6 0 % 含み、かつそれらの合量が前記膜を構成する組成全体の少なくとも 9 0 % 以上を占めることを特徴とする構成 5 ~ 9 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランク。

## 【 0 0 2 1 】

(構成 1 1) 構成 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクを製造する方法であって、

前記珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜を、不活性ガス、酸素ガス及び窒素ガスをスパッタリングガスとして用いた反応性スパッタリング法を用い、前記スパッタリングガス中の酸素の割合を 0 . 2 ~ 3 0 % とすることによって形成したことを特徴とする製造方法。

## 【 0 0 2 2 】

(構成 1 2) 構成 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のハーフトーン型位相シフトマスクブランクにおける位相シフター膜を、所定のパターンが得られるように選択的に除去するパターニング処理を施すことにより得られた、光透過部と位相シフター部とからなるマスクパターンを有することを特徴とするハーフトーン型位相シフトマスク。

## 【 0 0 2 3 】

(構成 1 3) 構成 1 2 に記載のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてパターン転写を行うことを特徴とするパターン転写方法。

## 【 0 0 2 4 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるハーフトーン型位相シフトマスク及びブランクでは、位相シフター部又は位相シフター膜を構成する膜材料として、K r F エキシマレーザや A r F エキシマレーザ用膜材料として知られている多くの材料の中から、特に、珪素、酸素及び窒素からなる  $S i O_x N_y$  を選択した。

そして、1 4 0 n m ~ 2 0 0 n m の露光波長領域、とりわけ  $F_2$  エキシマレー

ザの波長である 1 5 7 n m 付近で、所望の透過率ならびに位相シフト量を与えるよう、製造方法として反応性スパッタリング法を選択し、しかもガス流量を所定の狭い範囲に限定し制御している。

## 【 0 0 2 5 】

まず、本発明の第 1 の発明である  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜の単層構造の位相シフター膜（位相シフター部）を有する位相シフトマスク及びブランクについて説明する。

本発明では、製造条件を調整、制御して、 $\text{F}_2$ エキシマレーザの波長である 1 5 7 n m を含む波長 1 4 0 n m ~ 2 0 0 n m の真空紫外域の露光光に対して、 $180^\circ$  の位相シフト量を与えるような膜厚を有する位相シフター部又は位相シフター膜の複素屈折率実部  $n$  については  $n \geq 1.7$  の範囲に、そして複素屈折率虚部  $k$  については  $k \leq 0.450$  の範囲に調整、制御した。そうすることで、真空紫外露光に対応するハーフトーン型位相シフトマスクとしての光学特性を満たすことになる。なお、 $\text{F}_2$ エキシマレーザ用では、 $k \leq 0.40$  の範囲が好ましく、 $0.07 \leq k \leq 0.35$  の範囲がさらに好ましい。 $\text{ArF}$ エキシマレーザ用では、 $0.10 \leq k \leq 0.45$  の範囲が好ましい。また、 $\text{F}_2$ エキシマレーザ用では、 $n \geq 2.0$  の範囲が好ましく、 $n \geq 2.2$  の範囲がさらに好ましい。 $\text{ArF}$ エキシマレーザ用では、 $n \geq 2.0$  の範囲が好ましく、 $n \geq 2.5$  の範囲がさらに好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

上記光学特性を得るため、前記構成元素の組成範囲を、珪素については 3 5 ~ 4 5 原子%、酸素については 1 ~ 6 0 原子%、窒素については 5 ~ 6 0 原子%とした。すなわち、珪素が 4 5 % より多い、あるいは窒素が 6 0 % より多いと、膜の光透過率が不十分となり、逆に窒素が 5 % 未満、あるいは酸素が 6 0 % を超えると、膜の光透過率が高すぎるため、ハーフトーン型位相シフター膜としての機能が失われる。また珪素が 3 5 % 未満、あるいは窒素が 6 0 % を上回ると膜の構造が物理的、化学的に非常に不安定となる。

なお、上記と同様の観点から、 $\text{F}_2$ エキシマレーザ用では、前記構成元素の組成範囲を、珪素については 3 5 ~ 4 0 原子%、酸素については 2 5 ~ 6 0 原子%、窒素については 5 ~ 3 5 原子%とすることが好ましい。同様に  $\text{ArF}$ エキシマ



レーザ用では、前記構成元素の組成範囲を、珪素については38～45原子%、酸素については1～40原子%、窒素については30～60原子%とすることが好ましい。

#### 【0027】

本発明におけるハーフトーン型位相シフトマスク及びブランクでは、主に酸素と窒素の組成比を変えることで、透過率と位相シフト量の制御を同時に行うことができる。酸素を多くすることで透過率を増大させることが、窒素を多くすることで屈折率を増大させることができる。

また、上記構成からなる膜の構造は、Si-O結合及びSi-N結合といった化学的耐久性の強い結合からなるマトリックスであることから、洗浄プロセスにおける洗浄液による膜の変質を抑制することが可能となる。さらにSi-N結合は膜の緻密さを向上させることから、短波長の露光光照射で問題となる高エネルギー光に対する膜のダメージの発生を抑制することが可能となる。

さらに、位相シフター膜を構成する材料に窒素を含むことによって、ドライエッチングによるパターニングの加工性を向上させることができる。すなわち、窒素を含むことで、位相シフター部の屈折率が増大し、180°の位相シフト量を得るために必要な膜厚が減少するため、パターン形状はアスペクト比（パターン線幅／膜厚）のより小さい、安定な形状になる。また窒素を含むことで基板との屈折率差が大きくなるため、エッチング終点での反射率の変化も大きく、終点検出が容易になる。

#### 【0028】

先述した、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のみの単層構成からなる位相シフター膜を有する本発明の位相シフトマスクおよびマスクブランクにおいて、特に膜中の酸素の量が多い場合には、位相シフター膜の深さ方向の加工精度に問題が生じる可能性がある。理由を以下に示す。

位相シフトマスクのエッチングで十分な加工精度を得るためには、少なくとも深さ方向に異方性のあるエッチングが必要であり、このためドライエッチングが使用される。中でも $\text{CHF}_3$ や $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等のフッ化物ガスおよびその混合ガスによるRIE (Reactive Ion Etching) が一般的である。

一方、現行マスク基板のほとんどは合成石英基板であるが、フッ化物ガスに対する合成石英のエッチング速度は比較的大きい。したがって位相シフター膜のエッチング完了後もエッチングが継続された場合には、基板がエッチングされてしまい、位相差は $180^\circ$ よりも大きくなるため、位相シフトによる解像度の向上が得られなくなる。

それを防ぐため、位相シフトマスクのエッチングプロセス時には、その終点を判別できなければならないわけだが、判別方法はいくつか考案されている。中でも最も一般的かつ有効な方法は、被エッチング部に特定波長（例えば $680\text{nm}$ ）の光を照射し、その反射光強度の経時変化を検出することで、終点を判別する方法である。

ところが、本発明の位相シフター膜が $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のみの単層構成であり、かつ酸素の量が多い場合には、合成石英基板と組成や屈折率が類似するため、被エッチング部のエッチングが進行しても反射強度の変化が十分に得られない可能性がある。このことは、位相シフター膜の深さ方向の加工精度に問題が生じる原因となりうる。

そのため本発明の位相シフトマスクおよびマスクブランクにおいて、基板に合成石英を用い、かつ位相シフター膜を構成する $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜の酸素量が多い場合には、該 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜と合成石英基板との間にエッチングストッパー膜を設けることが好ましい。この場合は、位相シフター膜は $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜とエッチングストッパー膜の2層構造となり、所定の位相角および透過率は、この2層構造とした上で調整される。

ここで、エッチングストッパー層とは、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングの進行を阻止する機能を有する材料からなる膜、もしくは位相シフター膜のエッチングの終点検出を容易にする機能、もしくはその両方の機能を有する材料からなる膜である。

前者の $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングの進行を阻止する機能を有する膜に関しては、位相シフター層のエッチングに対する選択比が低い材料、即ち $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングに使用するエッチング媒質に対するエッチング速度が $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜よりも遅い材料であり、具体的には、位相シフター膜に対するエッチング選択比が

0.7以下、望ましくは0.5以下となる材料からなる膜であることが好ましい。

また、後者の位相シフター膜のエッチングの終点検出を容易にする機能を有するエッチングストッパー膜に関しては、その材料が、透明基板（例えば合成石英基板）とエッチングストッパーのエッチング終点検出光（例えば680nm）に対する反射率の差が、透明基板と $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜との差よりも大きくなるような膜であり、好ましくは、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜及び透明基板よりも屈折率（複素屈折率実部）が高い材料であり、具体的には $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜とエッチング終点検出光の波長における屈折率差が0.5以上、望ましくは1以上となる材料からなる膜が好ましく、透明基板との屈折率差が0.5以上、望ましくは1以上となる材料からなる膜が好ましい。

エッチングストッパー層としては、基板に対するエッチング選択比は、1.5以上、望ましくは2.0以上とすることが好ましい。すなわち、エッチングストッパー層が除去できなければ、光透過部における光透過率が減少し、パターン転写時のコントラストは劣化することはもちろん、除去できるとしても、基板よりもエッチングレートが大きくなければエッチングの終点付近で基板をもエッチングしてしまう可能性があり、加工精度が悪くなる。

以上の点を考慮した上で適する材料としては、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、スズ、ランタン、タンタル、タングステン、シリコン、ハフニウムから選ばれる一種又は二種以上の材料あるいはこれらの化合物（酸化物、窒化物、酸窒化物）などが挙げられる。

エッチングストッパー膜の膜厚は10～200nmであることが好ましい。すなわち、10nmより小さいとエッチングを完全に阻止できなかったり、有意な反射率変化が検出できなかったりするために、パターン加工精度が悪くなる可能性が生じる。一方、等方的なエッチングの進行によるパターンの拡大は、エッチングプロセスにもよるが、最大で膜厚の2倍程度まで進行する。従って、 $0.1\mu\text{m}=1000\text{nm}$ 以下のパターン線幅を加工する際に、膜厚が200nmを超えるとすることは、40%以上もの寸法誤差を生じる

ことになり、マスクの品質に深刻な悪影響を与える。

さらに、エッチングストッパー層は、透過率を調整する機能を有することが好ましい。エッチングストッパー層自体の露光波長（波長140～200nm、又は157nm付近、又は193nm付近）に対する透過率は、3～40%とすることにより位相シフター部における透過率を保持しつつ、位相シフター部の下部に形成されたエッチングストッパー層によって（異なる材料の積層によって）、露光波長よりも長い検査波長の透過率を低減することが可能となる。即ち、製造プロセスにおけるマスクの検査は、現行では露光波長よりも長波長の光を用い、その透過光強度を測定する方式をとっており、現行の検査波長200～300nmの範囲で、光半透過部（位相シフター部）の光透過率が40%以下となることが望ましいとされる。すなわち40%以上だと、光透過部とのコントラストが取れず、検査精度が悪くなる。エッチングストッパー膜を遮光機能が高い材料とする場合、材料としては、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ランタン、タンタル、タングステン、シリコン、ハフニウムから選ばれる一種又は二種以上の材料からなる膜あるいはこれらの窒化物などが挙げられる。またそのようなエッチングストッパー層の膜厚は、位相シフター部よりも十分薄い膜厚で導入することが望ましく、200nm以下以下の膜厚が適当である。すなわち、200nmを上回ると、露光波長での光透過率が3%を下回る可能性が高い。この場合は、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜とエッチングストッパー膜の2層で位相角及び透過率を調整することとなる。具体的には、エッチングストッパー自体の露光波長（波長140～200nm、又は157nm付近、又は193nm付近）に対する透過率は、3～40%とし、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜と積層したときの透過率が3～40%となるように調整することが好ましい。エッチングストッパー層を設ける場合、光透過部に相当する部分の表面に露出したエッチングストッパー層は除去可能である必要がある。これは、エッチングストッパー層が光透過部を覆ってしまうと、光透過部の透過率の減少が起こるからである。エッチングストッパー膜の除去方法は、エッチングストッパー膜が、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングの進行を阻止する機能を有する材料からなる膜の場合は、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチング方法と異なる方法を用いる必要がある。また、エッチン

グストッパー膜が、位相シフター膜のエッチングの終点検出を容易にする機能を有する材料からなる膜の場合は、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜とエッチングストッパー膜のエッチング方法は、同じであっても構わないし、異なってもよい。 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜からなる位相シフター膜のエッチングには、例えば $\text{CHF}_3$ や $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等のフッ素系ガス及びその混合ガスによるドライエッチング（RIE: Reactive Ion Etching）にて行うことができる。一方エッチングストッパー膜を位相シフター膜と異なる方法によりエッチング除去する場合は、位相シフター膜の除去に用いたものと異なるフッ素系ガスを用いたドライエッチング、又は例えば（ $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ）等の塩素系ガスを用いたドライエッチング、あるいは酸やアルカリ等によるウェットエッチングを用いることができる。

$\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜からなる位相シフター膜のエッチングと同じフッ素系のドライエッチングにて除去可能なエッチングストッパー膜としては、例えば、シリコン、 $\text{MoSi}_x$ 、 $\text{TaSi}_x$ 等が好ましい材料として挙げられる。このように、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜と連続してエッチング可能なエッチングストッパー膜を設けた場合は、プロセス上のメリットが大きい。また、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜からなる位相シフター膜のエッチングとは異なる方法でエッチング可能なエッチングストッパー膜としては、例えば、 $\text{Cl}_2$ のドライエッチングでエッチング可能なTa又はTaを含む薄膜、例えば $\text{TaN}_x$ 、 $\text{TaZr}_x$ 、 $\text{TaCr}_x$ 、 $\text{TaHf}_x$ 等や、Zr、Hf、また、 $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ のドライエッチングでエッチング可能なCr等が好ましい材料として挙げられる。

尚、エッチングストッパー膜が、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングの進行を阻止する機能を有する材料からなる膜であり、かつ透過率の高い材料からなる場合は、前述の単層構造のハーフトーン型位相シフトマスクの透明基板と光半透過膜の間にエッチングストッパー膜を設け、光透過部に露出したエッチングストッパーを除去しない構造とすることもできる。

エッチングストッパー層は、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜の酸素が40原子%以上の場合に、又は透明基板との屈折率差が0.5以下、好ましくは0.3以下の場合に設けると特に有効である。

尚、本発明の $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜とエッチングストッパー膜との2層構造の光半透過

膜を有する位相シフトマスクブランクの  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜についても、上述の単層の場合と同様の組成範囲又は屈折率（複素屈折率実部及び虚部）の  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  膜とすることが好ましい。

## 【0029】

本発明における上記位相シフター膜の作製方法には、得られる膜質（例えば  $k$ 、 $n$  などの物性）、膜質の制御性や、得られる組成、組成の制御性、量産性を考慮し反応性スパッタリング法を選択した。反応性スパッタリング法では、ターゲットとスパッタガスの組み合わせにより、基板上に形成される膜の成分を定めることが可能である。例えば上記位相シフター膜を作製する場合には、スパッタターゲットとして珪素または珪素を含むターゲットを用い、スパッタガスとして、窒素、酸素、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化二窒素等の各種窒素源、酸素源と、アルゴンあるいはキセノン等の不活性ガスを適宜混合したスパッタガスを用いることが可能である。また、スパッタ装置の電力印加方式（RF、DC など）、スパッタ出力、ガス圧、基板加熱の有無等に関しては、用いるターゲット及びガスの種類、また目的とする膜特性に応じて適宜選択すればよい。

## 【0030】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

## 【0031】

（実施例 1～2、比較例 1～2、参考例 1）（単層タイプ： $\text{F}_2$  用）

石英基板上に RF スパッタ放電によってハーフトーン型位相シフター膜の成膜を行った。ターゲットには  $\text{Si}$  もしくは  $\text{SiO}_2$  を用い、スパッタガスとしてはアルゴン、酸素及び窒素を用いて、窒素及び酸素の流量を変えることで作製条件を変化させた。各実施例、比較例、参考例のガス流量条件を、表 1 に示す。なお、膜厚は、 $\text{F}_2$  エキシマレーザの波長（157 nm）において位相シフト量が  $180^\circ$  となるように調整した。

表 1 のサンプルについて、X 線光電子分光分析（XPS）による位相シフター膜の組成分析を行った。さらに、紫外～可視分光光度計を用いて各試料の透過率及び反射率を測定し、それらの値から複素屈折率実部  $n$ 、複素屈折率虚部（消衰

係数)  $k$  の波長分散を最小 2 乗フィッティングにより算出した。組成分析の結果、並びに、 $F_2$ エキシマレーザの露光波長である波長 157 nm における  $n$ 、 $k$ 、及び光透過率の値を表 2 に示す。また透過スペクトルを図 1 に示す。

【0032】

【表 1】

(F2用)

	ターゲット	基 板	ガス割合 (%)		
			アルゴン	窒 素	酸 素
実施例 1	S i	C a F 2	40.0	59.45	0.55
実施例 2	S i	C a F 2	40.0	59.00	1.00
比較例 1	S i	C a F 2	40.0	60.00	0.00
比較例 2	S i	C a F 2	40.0	58.00	2.00
参考例 1	S i O 2	C a F 2	100.0	0.00	0.00

【表 2】

(F2用)

	膜組成 (原子%)			膜 厚 (Å)	屈折率実部 $n$ (157nm)	屈折率虚部 $k$ (157nm)	光透過率 (%) (157nm)
	珪素	酸素	窒素				
実施例 1	38.9	31.5	29.6	534.2	2.4695	0.4464	8.1
実施例 2	36.3	48.7	15.0	657.7	2.1935	0.2140	22.1
比較例 1	44.2	1.2	54.6	389.3	3.0165	0.9517	2.1
比較例 2	33.4	61.9	4.7	877.3	1.8948	0.0458	57.8
参考例 1	(測定せず)			1100.5	1.7133	0.0219	73.4

【0033】

表 2 及び図 1 より、成膜時の全ガス中の酸素の割合 (%) [ $=$  (酸素の流量 / 各ガスの流量の合計)  $\times 100$ ] を 0 % より多く 2 % 以下の間で変化させることで、波長 157 nm において 2 ~ 73 % の透過率を有するサンプルが得られたこと、並びに実施例 1、2 においてハーフトーン型位相シフトマスクとして十分な 3 ~ 40 % の透過率範囲となったことが確認できる。比較例 1 では、膜中の酸素量が少ないために透過率が 3 % 未満で消衰係数も大きく、また比較例 2、参考例 1 では酸素量が多すぎるために透過率が 40 % を大幅に上回ることから、いずれも波長 157 nm においてハーフトーン型位相シフトマスクとして使用すること

は難しいといえる。なお、比較例 1 についても不純物として酸素が検出された。

表 2 の各サンプルについて過水硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ )、及びアンモニア過水 ( $\text{NH}_3\text{aq} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) にそれぞれ 1 時間浸漬したところ、分光光度計による透過率の変化は見られなかったことから、作製したサンプルの耐薬品性が十分高いことが確認された。

上述の単層膜形成に引き続き、実施例 1, 2 では、図 4 に示すように、得られた単層膜 1 上にレジスト膜 2 を形成し (図 4 (a))、パターン露光、現像によりレジストパターン 2 a を形成する (同図 (b))。その後ドライエッチング法により、レジストパターン 2 a 下の単層膜をパターニングして、単層膜のパターン 1 a を得る (同図 (c))。本実施例では  $\text{CF}_4$  ガスを用いてエッチングしたところ、良好なパターン形状が得られた。基板と膜のドライエッチング選択比は 5 であった。最後にレジスト除去液を用いてレジストを剥離し、洗浄・リンス工程を経て、 $\text{F}_2$  エキシマレーザ露光用ハーフトーン型位相シフトマスク 3 を得た (同図 (d))。

#### 【 0 0 3 4 】

(実施例 3、比較例 3～4、参考例 2) (単層タイプ: ArF 用)

基板として石英基板を用い、ArF 用のハーフトーン型位相シフター膜の成膜を、 $\text{F}_2$  用のハーフトーン型位相シフター膜の成膜と同様な方法で、行った。各実施例、比較例、参考例のガス流量条件を、表 3 に示す。なお、膜厚は、ArF エキシマレーザの波長 (193 nm) において位相シフト量が  $180^\circ$  となるように調整した。

表 3 のサンプルについて、X 線光電子分光分析 (XPS) による位相シフター膜の組成分析を行った。さらに、紫外～可視分光光度計を用いて各試料の透過率及び反射率を測定し、それらの値から被素屈折率実部  $n$ 、複素屈折率虚部 (消衰係数)  $k$  の波長分散を算出した。組成分析の結果、並びに、ArF エキシマレーザの露光波長である波長 193 nm における  $n$ 、 $k$ 、及び光透過率の値を表 4 に示す。

#### 【 0 0 3 5 】



【表 3】

(A r F 用)

	ターゲット	基 板	ガス割合 (%)		
			アルゴン	窒 素	酸 素
実施例 3	S i	合成石英	40.0	59.45	0.55
比較例 3	S i	合成石英	40.0	59.00	1.00
比較例 4	S i	合成石英	98.0	0.00	2.00
参考例 2	S i O <sub>2</sub>	合成石英	100.0	0.00	0.00

【表 4】

(A r F 用)

	膜組成 (原子%)			膜 厚 (Å)	屈折率実部 n (193nm)	屈折率虚部 k (193nm)	光透過率 (%) (193nm)
	珪素	酸素	窒素				
実施例 3	38.9	31.5	29.6	834.6	2.1607	0.2108	35.40
比較例 3	36.3	48.7	15.0	1050.4	1.9219	0.0356	57.87
比較例 4	60.7	39.3	0.0	843.8	2.2235	1.3730	0.08
参考例 2	33.4	61.9	4.7	1426.9	1.6793	0.0063	77.09

## 【 0 0 3 6 】

表 4 に示すように、実施例 3 では、ハーフトーン型位相シフトマスクとして十分な 3 ～ 4 0 % の透過率範囲となった。比較例 3 では、酸素の割合が大きいため、透過率が大きな値となった。比較例 4 のように N<sub>2</sub> を流さなかった場合には珪素の割合がおよそ 6 0 % と大きくなった。そのために、十分な透過率が得られず、k も非常に大きな値を示すことが確認できる。なお、どの膜についても深さ方向の組成変動は確認されなかったことから、作製した膜は均質であるといえる。

表 4 の各サンプルについて過水硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、及びアンモニア過水 (NH<sub>3</sub>a q+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) にそれぞれ 1 時間浸漬したところ、分光光度計による透過率の変化は見られなかったことから、作製したサンプルの耐薬品性が十分高いことが確認された。

上述の単層膜形成に引き続き、実施例 3 では、得られた単層膜上にレジスト膜を形成し、パターン露光、現像によりレジストパターンを形成する。その後ドラ

イエッチング法により、レジストパターン下の単層膜をパターニングする。本実施例では $C_2F_6$ ガスを用いてエッチングしたところ、良好なパターン形状が得られた。基板と膜のドライエッチング選択比は1.5であった。最後にレジスト除去液を用いてレジストを剥離し、洗浄・リンス工程を経て、ArFエキシマレーザ露光用ハーフトーン型位相シフトマスクを得た。

## 【0037】

(実施例4～11)

実施例4～11は、 $F_2$ エキシマレーザ露光に対応したハーフトーン型位相シフトマスクの具体的態様であり、いずれも基板に合成石英基板を使用し、基板と $SiO_xN_y$ 層の間にエッチングストッパー層を設けている。

(成膜)

まず、合成石英基板上に、エッチングストッパー層である層A、および $SiO_xN_y$ からなる層Bを順に積層する。本実施例ではスパッタリング法により作製した。2層膜の層A、Bの基本組成および、ターゲットやスパッタガスの種類等の条件、そして各層の膜厚は、各実施例ごと、表5に示す通りである。なお、層A、Bそれぞれの膜厚は、各層の位相シフト量の総和が波長157nmにおいて $180^\circ$ となるよう、上述した数式(1)を利用して調整している。

(光学特性)

作製した2層膜の透過率を、真空紫外分光光度計を用いて測定したところ、 $F_2$ エキシマレーザの波長157nmにおける透過率は表6のようになり、エッチングストッパー層を設けた場合でも、ハーフトーン位相シフトマスクとして必要な3～40%の範囲の光透過率が得られた。また、実施例5の透過スペクトルを図2に示す。 $F_2$ エキシマレーザ露光用ハーフトーン型位相シフトマスクの検査波長は250nm前後とされているが、該範囲における透過率が40%以下となっていることから、十分な検査精度が得られることが期待できる。なお、実施例4、6～10についても同様に、250nm前後の透過率は40%以下となった。

## 【0038】

【表 5】

	ターゲット	基板	ガス割合 (%)			膜厚 (nm)
			アルゴン	窒 素	酸 素	
実施例4	層A:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	合成石英	100.0	0.00	0.00	15
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	75
実施例5	層A:Ta	合成石英	40.0	60.00	0.00	10
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	72
実施例6	層A:Ta-Zr	合成石英	100.0	0.00	0.00	8
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	78
実施例7	層A:Ta-Hf	合成石英	100.0	0.00	0.00	8
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	78
実施例8	層A:Zr	合成石英	100.0	0.00	0.00	5
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	80
実施例9	層A:Hf	合成石英	100.0	0.00	0.00	5
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	80
実施例10	層A:Si	合成石英	100.0	0.00	0.00	4
	層B:Si		40.0	59.00	1.00	80
実施例11	層A:MoSi <sub>x</sub>	合成石英	100.0	0.00	0.00	8
	層B:Si		10.0	60.00	30.00	86

【表 6】

	光透過率 (%) (157nm)
実施例4	13.1
実施例5	7.6
実施例6	6.6
実施例7	5.8
実施例8	15.7
実施例9	14.2
実施例10	9.8
実施例11	10.1

【0039】

(加工)

実施例4～9では、作製した2層膜上にレジストを塗布し、露光・現像工程を経てレジストパターンを形成する。その後、そのレジストパターンをマスクとし、ドライエッチング法により2層膜の上層B ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜) をエッチングする。本実施例では $\text{CF}_4$ ガスを使用し、エッチング時間は $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 層の膜厚をおおむねエッチングできる時間よりも30%長い時間で設定した。その結果、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜はレジストパターンに基づいてパターンニングされ、かつエッチングの進行は下層のエッチングストッパー膜のところで停止した。別途実験により求められた、本実施例における合成石英基板、層A、層B ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) のエッチングレートを表7に示す。層Bに対して、層Aのエッチングレートは1/5以下にまで減少しており、実施例4, 5における層Aが「 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングの進行を阻止する機能を有する」エッチングストッパー膜であることが確認できる。

引き続いて、表面に露出した層Aをエッチングにより除去した。エッチャントとして、実施例4では過水硫酸を、実施例5～9では $\text{Cl}_2$ ガスを用いたところ、いずれも良好なパターン形状が得られた。別途実験により求められた、合成石英基板、層Aのエッチングレートを表8に示す。合成石英基板に対し、層Aのエッチングレートは5倍以上あり、実施例4, 5における層Aが「除去可能な」層であることが確認できる。

実施例10, 11では、作製した2層膜上にレジストを塗布し、露光・現像工程を経てレジストパターンを形成する。その後、そのレジストパターンをマスクとし、 $\text{CF}_4$ ガスによって2層膜の上層B ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) ならびに下層Aをエッチングする。その際の、エッチング時間と、波長678nmの光に対する被エッチング部分の反射光強度との関係をプロットしたところ、実施例10に関しては図3のようになり、ある時間で、反射光強度が急激に減少することが確認された。その時点でエッチングを停止したところ、層A, Bともレジストパターンに基づいた、良好なパターン形状が得られた。すなわち、実施例10における層Aが、「 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 膜のエッチングの終点検出を容易にする機能を有する」エッチングストッパー膜であり、かつ「除去可能な」膜であることが確認できる。なお、波長678nmにおける合成石英基板、層A、層Bの屈折率（複素屈折率実部）はそれぞれ、1.47, 4.70, 1.67である。このように、層Bの屈折率

が合成石英基板、層Aと比べて1以上大きい場合には、層Bがエッチングされる前後で、図3のような反射光強度の急激な変化が得られることから、終点検出が容易になる。同様の反射光強度の変化は実施例11の場合においても得られた。なお、実施例2についてもエッチング時間と反射光強度との関係をプロットし、図3に併せて示した。実施例2の場合でも終点は検出できるが、実施例10の方がより終点が明確になる。

【 0 0 4 0 】

【表7】

	CF <sub>4</sub> エッチングレート (Å/min)	選択比 (A/B)	選択比 (対基板)
石英基板	118.83		
層B (SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> )	148.7		1.25
層A (AlO <sub>x</sub> )	N. D. *1	<<0.1	<<0.1
層A (Ta <sub>x</sub> N <sub>x</sub> )	15	0.101	0.13
層A (Ta-Zr)	10	0.067	0.08
層A (Ta-Hf)	20	0.134	0.17
層A (Zr)	N. D.	<<0.1	<<0.1
層A (Hf)	8	0.054	0.07

【\*1:N. D. (not detected);測定できないほど小さいことを示す。】

【表8】

	Cl <sub>2</sub> エッチングレート (Å/min)	選択比 (対基板)	過水硫酸エッチングレート (Å/min)	選択比 (対基板)
石英基板	269.8		0	
層B (SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> )	415.9	1.54	0	
層A (AlO <sub>x</sub> )	101	0.37	瞬時に溶解	>>10
層A (Ta <sub>x</sub> N <sub>x</sub> )	2039.6	7.56		
層A (Ta-Zr)	4020	14.90		
層A (Ta-Hf)	3000	11.12		
層A (Zr)	3300	12.23		
層A (Hf)	2800	10.38		

【0 0 4 1】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、140nm～200nmの露光波長領域、とりわけF<sub>2</sub>エキシマレーザの波長である157nm付近で、所望の透過率ならびに位相シフト量を与えると同時に、露光光照射耐性、耐薬品性、加工性、成形性、形状安定性が良好である位相シフター部又は位相シフター膜を有する位相シフトマスク又は位相シフトマスクブランクを提供できる。

さらに、位相シフター膜をSiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>膜とエッチングストッパー膜との2層構造とすることにより、露光光照射耐性、耐薬品性に加え、パターンの加工性が良好な位相シフター膜を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例及び比較例等で作製した試料の透過スペクトルを示す図である。

【図2】

実施例5で作製した試料の光半透過部（位相シフター部）における透過スペクトルを示す図である。

【図3】

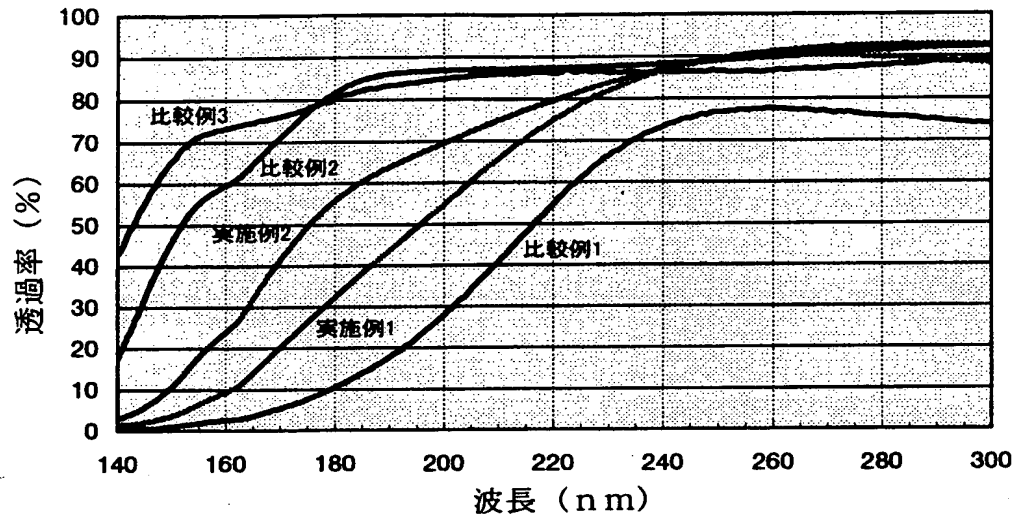
実施例で作製した試料のエッチング時間と反射光強度との関係を示す図である。

【図4】

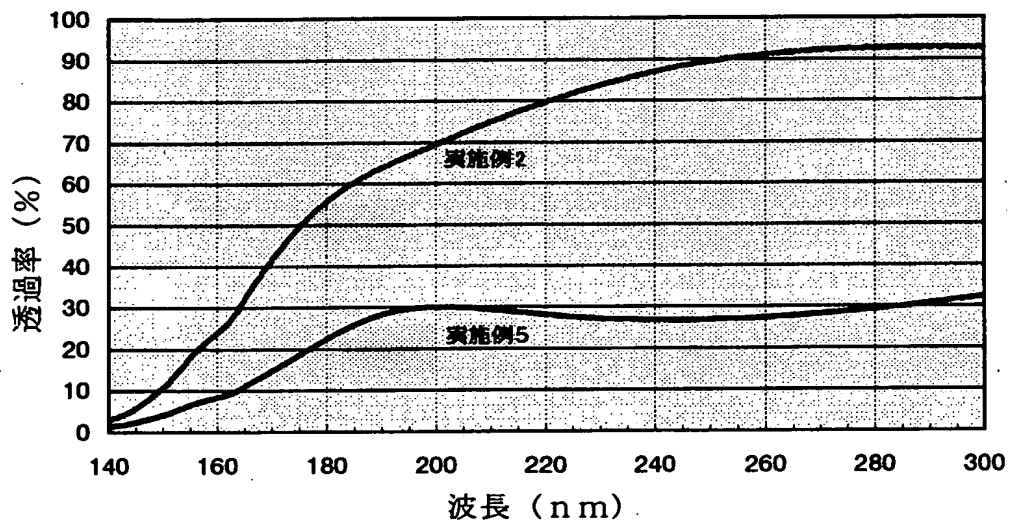
位相シフトマスクの製造工程を説明するための模式図である。

【書類名】 図面

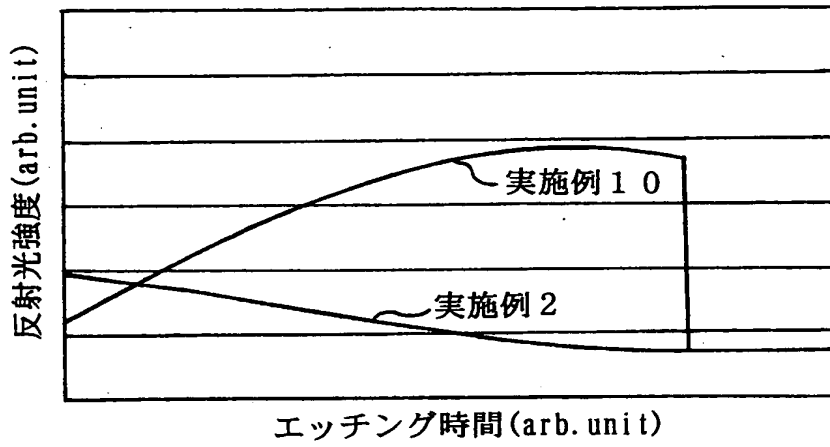
【図 1】



【図 2】

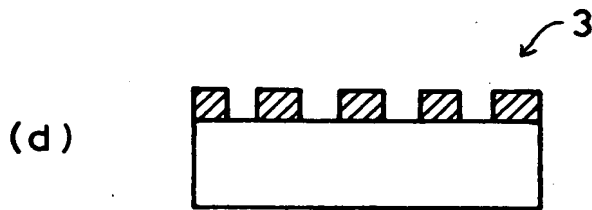
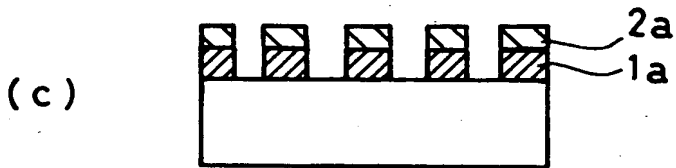
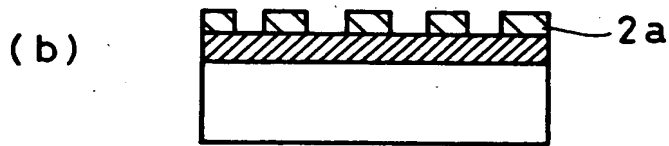
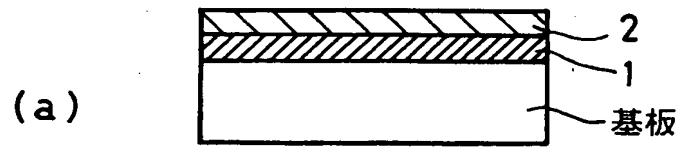


【図 3】





【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $F_2$ エキシマレーザの波長である157nm付近で、所望の透過率ならびに位相シフト量を与えると同時に、露光光照射耐性、耐薬品性、加工性、成形性、形状安定性が良好である位相シフター膜を有する位相シフトマスクブランク等を提供する。

【解決手段】 透明基板上に、位相シフター膜を有するハーフトーン型位相シフトマスクブランクであって、140nmから200nmの露光光波長範囲で使用されるものであり、前記位相シフター膜が珪素、酸素、及び窒素を主構成要素とする膜からなり、各々原子百分率において珪素を35～45%、酸素を1～60%、窒素を5～60%含み、かつそれらの含量が前記位相シフター部を構成する組成全体の少なくとも90%以上を占めることを特徴とする。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-361025
受付番号	50101738370
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成13年11月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年11月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
氏 名 ホーヤ株式会社